

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AT

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-65662

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月2日

G 01 N 27/12

C  
B  
X

8310-2J  
8310-2J  
9058-5E

H 01 C 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化性ガスのセンサ

⑯ 特 願 平2-177982

⑰ 出 願 平2(1990)7月4日

⑱ 発 明 者 松 浦 吉 展 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 野 村 徹 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 上 野 博 信 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 島 袋 宗 春 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会  
社内  
⑲ 出 願 人 フィガロ技研株式会社 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号  
⑳ 代 理 人 弁理士 塩 入 明 外1名

最終頁に続く

#### 明 細 書

発明の名称 酸化性ガスのセンサ

特許請求の範囲

- (1) 耐熱絶縁基板上に、一対の電極を接続した  
WO<sub>3</sub>膜と、WO<sub>3</sub>膜の加熱用ヒータとを設けた、  
酸化性ガスのセンサ。
- (2) 検出対象の酸化性ガスをO<sub>2</sub>としたことを特  
徴とする、請求項1に記載の酸化性ガスのセンサ。
- (3) 検出対象の酸化性ガスをNO<sub>x</sub>としたこと  
を特徴とする、請求項1に記載の酸化性ガスのセ  
ンサ。
- (4) 検出対象のNO<sub>x</sub>を自動車排ガス中の  
NO<sub>x</sub>としたことを特徴とする、請求項3に記載  
の酸化性ガスのセンサ。

発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

この発明は、NO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>等の酸化性ガスのセ  
ンサに関する。この発明はまた、NO<sub>x</sub>の検出を  
通じて自動車への外気導入制御用のガスセンサを

得ることに関する。

[従来技術]

特公昭45-17,038号は、WO<sub>3</sub>薄膜に  
Ptを添加したガスセンサを開示している。ここ  
で検出対象として示されているものはH<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>  
で、NO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>の検出はふれられていない。  
これとは別に、特公昭59-50,528号は、  
金属酸化物半導体ガスセンサにより、自動車の外  
気導入制御を行うことを提案している。この技術  
ではガスセンサで外気の汚染、特に周囲の車から  
の排ガスによる悪臭を検出し、車室内への外気の  
取り入れを遮断する。

ここで問題は、ディーゼルエンジンからの排ガ  
スへのセンサの感度が、ガソリンエンジンからの  
排ガスへの感度に比べ低いことにある。ガスセン  
サは、通常可燃性ガスを検出する。ガソリン排ガ  
スには、多量のCOやH<sub>2</sub>が含まれ、高い感度を  
得るのは である。排ガス中のNO<sub>x</sub>は、可燃  
性ガスへの感度を打ち消す向きに作用するが、ガ  
ソリン排ガス中のNO<sub>x</sub>は少量である。ディーゼ

ル排ガス中のCOやH<sub>2</sub>濃度は低く、センサから  
られる感度は低くである。ディーゼル排ガスに  
は多量のNO<sub>x</sub>が含まれるため、センサの感度は  
更に低下する。

自動車の外気導入制御用ガスセンサでは、乗員  
の感覚に応じた外気の汚染検出を行うことが求め  
られる。ディーゼルからの排ガスは、ガソリン排  
ガスに比べ臭く、ディーゼル排ガスの検出を、ガ  
ソリン排ガスの検出よりも優先する必要がある。  
しかし公知のガスセンサでは、ディーゼル排ガス  
への感度は低く、ガソリン排ガスしか検出できな  
い。

#### [発明の課題]

発明者は、WO<sub>3</sub>膜がNO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>等の酸化性ガ  
スに例外的に高い感度を持ち、他のガスへの感度  
は低いことを見いだした。NO<sub>x</sub>に高感度なガス  
センサは、自動車の外気導入制御に用いることが  
できる。NO<sub>x</sub>に高感度なセンサでは、排ガス中  
のCOやH<sub>2</sub>等の可燃性ガスを検出するのではなく、  
排ガス中のNO<sub>x</sub>を検出する。NO<sub>x</sub>はディ

2はアルミナ等の耐熱絶縁基板、4はWO<sub>3</sub>の薄  
膜、6, 8, 10は電極で、12はRuO<sub>2</sub>膜等のヒ  
ークである。WO<sub>3</sub>薄膜4は、Wの真空蒸着膜を  
酸化して形成した(膜厚0.3 μm)。しかし薄  
膜に限らず、膜厚10~20 μm程度の厚膜も用  
いることができる。用いたWO<sub>3</sub>膜4は単膜であ  
るが、貴金属触媒等の増感剤を加えても良い。比  
較例として、SnO<sub>2</sub>膜、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(いずれも膜  
厚0.3 μm、真空蒸着で形成)を用いた。

第1図~第3図に、WO<sub>3</sub>薄膜4を用いたガス  
センサの特性を示す。センサ温度は300℃。各  
図の縦軸はセンサ抵抗Rsを表す。第1図は、O<sub>2</sub>、  
NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>、エタノールへの感度を示すもので  
ある。WO<sub>3</sub>膜4はO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>に高感度で、H<sub>2</sub>  
やCOへの感度はなく、エタノールへの感度は低  
くである。

第2図、第3図は、自動車エンジンからの排ガ  
スへの感度を示すものである。これらの測定にお  
いて、ディーゼルやガソリンエンジンからの排ガ  
スはいずれもサンプリングバッグで捕集し、50

ーゼル排ガスに多量に含まれ、ディーゼル排ガス  
に高感度なセンサが られる。NO<sub>x</sub>はガソリン  
排ガスにも含まれ、これからガソリン排ガスの検  
出もできる。

この発明の課題は、NO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>等の酸化性ガ  
スに高感度なセンサを得ることにある。この発明  
の他の課題は、ディーゼル排ガスに高感度な自動  
車の外気導入制御用のガスセンサを得ることにあ  
る。

#### [発明の構成]

この発明では、WO<sub>3</sub>膜をガス検出材料とする。  
WO<sub>3</sub>膜は他の金属酸化物半導体に比べ、NO<sub>x</sub>  
やO<sub>2</sub>への感度が高く、COやH<sub>2</sub>等の可燃性ガス  
への感度はほとんどない。またこのことを利用し  
て、ディーゼル排ガス等の検出に用いることもで  
きる。NO<sub>x</sub>はWO<sub>3</sub>の内部を拡散する過程で分  
解するので、WO<sub>3</sub>は薄膜として用いることが好  
ましい。

#### [実施例]

第9図にガスセンサの構造を示す。図において、

00 ppmに希釈して用いた。センサはディーゼ  
ル排ガスに対してガソリン排ガスよりも高感度で、  
いずれも排ガスとの接触で高抵抗化する。これは  
センサが主として排ガス中のNO<sub>x</sub>に感応するか  
らである。

第4図、第5図にWO<sub>3</sub>薄膜に変えIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄  
膜を用いた際の結果を、第6図、第7図にSnO<sub>2</sub>  
薄膜を用いた際の結果を示す。WO<sub>3</sub>薄膜4の排  
ガス感度はIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSnO<sub>2</sub>よりも高い。これら  
の感度の相違は、NO<sub>x</sub>感度の相違と、可燃性ガ  
ス感度の相違に起因する。

第8図に、市販のSnO<sub>2</sub>系厚膜汎用センサ(T  
GS 8-2-2, "TGS 8 2 2"は商品名)の、ガ  
ソリン排ガスやディーゼル排ガスへの感度を示す。  
ディーゼル排ガスへの感度はほとんどなく、ガソ  
リン排ガスでは抵抗値が低下する。これはSnO<sub>2</sub>  
膜がNO<sub>x</sub>よりも、ガソリン排ガス中の可燃性ガ  
スに感応しているためである。

#### [発明の効果]

この発明では、NO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>の酸化性ガスに

高感度で、可燃性ガスによる妨害の僅かなガスセンサが得られる。

そしてこのようなガスセンサは、排ガス中の $\text{NO}_x$ の検出を利用し、自動車の外気導入制御に用いることができる。

図面の簡単な説明

第1図～第3図は実施例の特性図、

第4図～第8図は従来例の特性図、

第9図は実施例の平面図である。

図において、  
2 基板  
4  $\text{WO}_3$ 膜、 1 2 ヒータ。

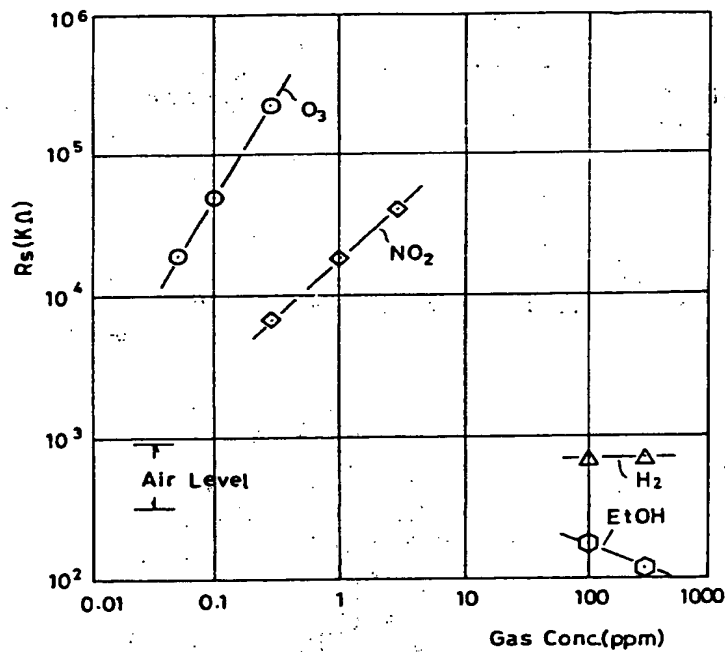
特許出願人

フィガロ技研株式会社

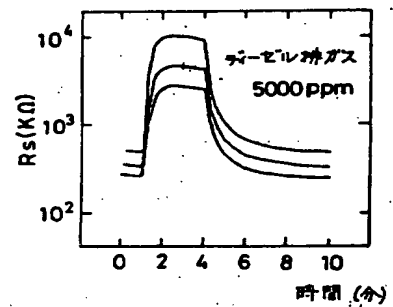
代理人 弁理士 (8683) 堀入 明 他1名



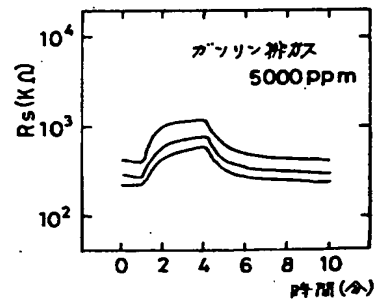
第 1 図



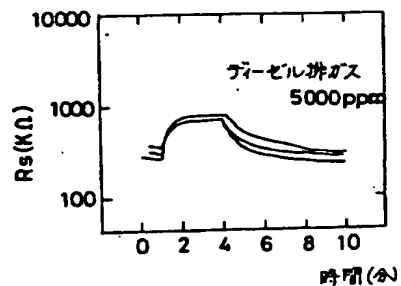
第 2 図



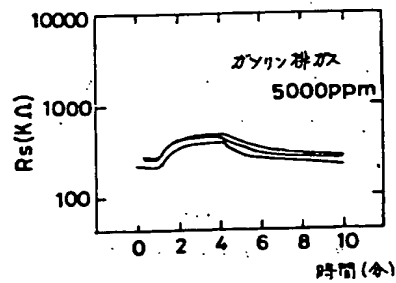
第 3 図



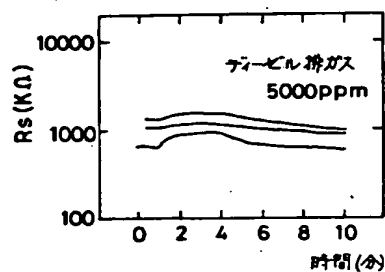
第 4 図



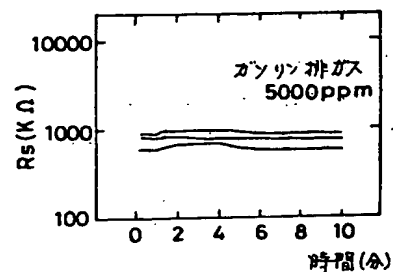
第 5 図



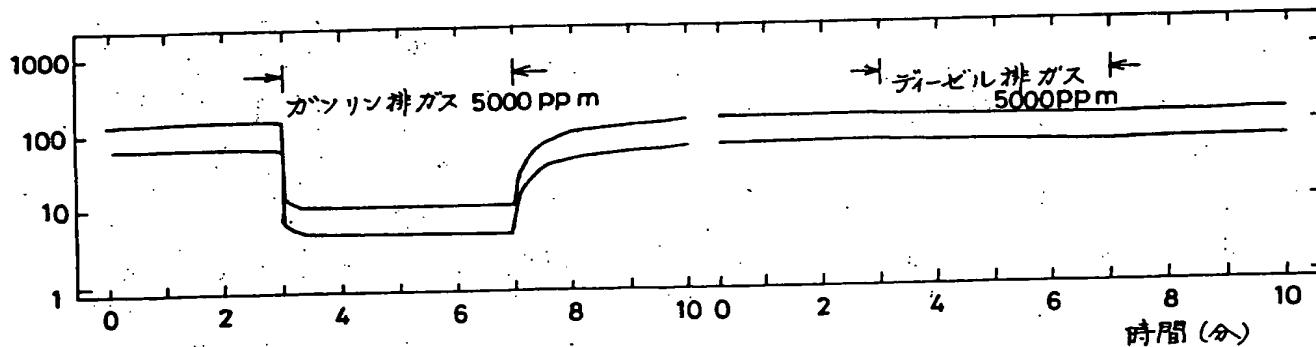
第 6 図



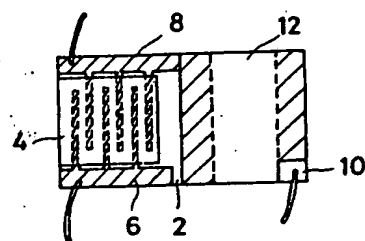
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第1頁の続き

⑫発明者	山	口	隆	司	大阪府箕面市船場西1丁目5番3号	フィガロ技研株式会 社内
⑬発明者	天	野	正	弘	大阪府箕面市船場西1丁目5番3号	フィガロ技研株式会 社内

Laid-Open Number: 65662/1992  
Laid-Open Date: Mar. 2, 1992  
Application Number: 177982/1990  
Application Date: Jul. 4, 1990  
IPC's: G01N 27/12, H01C 7/00  
Applicant: Figaro Giken Kabushiki Kaisha  
Inventors: Y. Matsu-ura, T. Nomura, H. Ueno,  
M. Shimabukuro, T. Yamaguchi, and  
M. Amano  
Title: Sensor of Oxidizing Gases

#### Claims

(1) A sensor of oxidizing gases where a WO<sub>3</sub> film to which a pair of electrodes are connected and a heater for heating the WO<sub>3</sub> film are provided on a heat-resistant insulating substrate.

(2) The sensor as described in claim 1 characterized in that the oxidizing gas which is the gas to be detected is O<sub>2</sub>.

(3) The sensor as described in claim 1 characterized in that the oxidizing gas to be detected is NO<sub>x</sub>.

(4) The sensor as described in claim 3 characterized in that the NO<sub>x</sub> to be detected is the NO<sub>x</sub> in the exhaust gas of automobiles.

## Detailed Description of the Invention

### [Industrial Field of Application]

This invention relates to a sensor of oxidizing gases such as  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$ . Furthermore, the invention relates to the preparation of a gas sensor for controlling the introduction of outside air into an automobile based on the detected level of  $\text{NO}_x$ .

### [Prior Art]

Japanese Patent Publication No. 17038/1970 discloses a gas sensor where Pt is added to a  $\text{WO}_3$  film. The gases for detection herein shown are  $\text{H}_2$  and  $\text{NH}_3$ , and there is no description about the detection of  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$ .

Apart from this, Japanese Patent Publication No. 50528/1984 proposes to control the introduction of outside air into an automobile by a gas sensor comprising a metal oxide semiconductor. In this technique, the gas sensor shuts out the introduction of outside air into the automobile when it detects pollution of outside air and particularly odor stemming from the exhaust gas emitted by automobiles nearby.

Herein, a question consists in the fact that sensitivity of these devices to the exhaust gas from diesel engines is lower than their sensitivity to the exhaust gas from gasoline engines. A gas sensor in general detects combustible gases. The exhaust gas from gasoline contains large amounts of CO and  $\text{H}_2$  and so is detected with ease.  $\text{NO}_x$  in the exhaust gas reduces



sensitivity to these combustible gases, but the amount of  $\text{NO}_x$  in the exhaust gas from the gasoline engines is small. The concentrations of CO and  $\text{H}_2$  in the exhaust gas from the diesel engines are low, and the sensor is responds only slightly to it. Since the exhaust gas from the diesels contains a large amount of  $\text{NO}_x$ , the sensitivity of the sensor further decreases.

It is desired that the gas sensor for controlling the introduction of outside air into automobiles can detect the pollution of the air with the same sensitivity as the driver. The exhaust gas from the diesels is more odorous than the exhaust gas from the gasoline, and it is necessary that the detection of the exhaust gas from the diesel engines is made prior to the detection of the exhaust gas from a gasoline engine. However, known gas sensors have low sensitivities to the exhaust gas from diesel engines and detect only the exhaust gas from gasoline engines.

[Problems that the Invention is to Solve]

The present inventors have found that a  $\text{WO}_3$  film has exceptionally high sensitivities to oxidizing gases such as  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  and low sensitivities to other gases. A gas sensor having a high sensitivity to  $\text{NO}_x$  can be used for controlling the introduction of outside air into an automobile. The gas sensor having a high sensitivity to  $\text{NO}_x$  does not detect the combustible gases such as CO and  $\text{H}_2$  in the exhaust gas, but detect  $\text{NO}_x$  therein. Since a large quantity of  $\text{NO}_x$  is contained

in the exhaust gas from the diesels, the sensor having a high sensitivity to the exhaust gas from the diesels is obtained.  $\text{NO}_x$  also is contained in the exhaust gas from the gasoline, and therefore the sensor also can detect the exhaust gas from the gasoline.

The aim of the invention is to prepare a sensor having high sensitivities to oxidizing gases such as  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$ . Another aim of the invention is to prepare a gas sensor having a high sensitivity to the exhaust gas from diesel engines and accordingly controlling the introduction of outside air into an automobile.

#### [Constitution of the Invention]

In the invention, a  $\text{WO}_3$  film is used as a material for gas detection. The  $\text{WO}_3$  film has high sensitivities to  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  and hardly has sensitivity to combustible gases such as  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  as compared with other metal oxide semiconductors. By making use of this, the  $\text{WO}_3$  film also can be used for detecting the exhaust gas from the diesels. Since  $\text{NO}_x$  decomposes in the course of diffusion into the interior of  $\text{WO}_3$ , it is preferred to use  $\text{WO}_3$  as a thin film.

#### [Example]

A structure of the gas sensor is shown in Fig. 9. In the figure, 2 shows a heat-resistant insulating substrate such as alumina, 4 shows a  $\text{WO}_3$  thin film, 6, 8, and 10 show electrodes, and 12 shows a heater such as  $\text{RuO}_2$  film. The  $\text{WO}_3$  film 4 was

prepared by oxidizing a vacuum deposition film of W (film thickness  $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ). However, this is not limited to a thin film, and a thicker film having a thickness of from about 10 to about  $20\text{ }\mu\text{m}$  also can be used. Although the  $\text{WO}_3$  film 4 herein used was of a single material, a sensitizing agent such as a noble metal catalyst also can be added thereto. As comparative examples, a  $\text{SnO}_2$  film and an  $\text{In}_2\text{O}_3$  film were used (thickness of both films  $0.3\text{ }\mu\text{m}$ , formed by vacuum deposition).

Figs. 1 to 3 show characteristics of the gas sensor in which  $\text{WO}_3$  film was used. The sensor temperature is  $300^\circ\text{C}$ , and the ordinate axes of the respective figures show sensor resistance  $R_s$ . Fig. 1 shows sensitivities to  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$ , and ethanol. The  $\text{WO}_3$  film 4 has high sensitivities to  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_x$ , no sensitivities to  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ , and a slight sensitivity to ethanol.

Figs. 2 and 3 show sensitivities to the exhaust gases from automobile engines. In these measurements, all the exhaust gases from the diesels and the gasoline engines were collected in sampling bags and diluted to 5000 ppm before the measurements. The sensor has a higher sensitivity to the exhaust gas from the diesels than that to the exhaust gas from the gasoline engines, and becomes highly resistant by contact with both exhaustive gases. The reason for this is that the sensor responds principally to  $\text{NO}_x$  in the exhaust gases.

Use of an  $\text{In}_2\text{O}_3$  film in place of the  $\text{WO}_3$  film gave results

as shown in Figs. 4 and 5, and use of a  $\text{SnO}_2$  film gave results as shown in Figs. 6 and 7. The sensitivity of the  $\text{WO}_3$  film 4 to the exhaust gas is higher than the respective sensitivities of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  film and the  $\text{SnO}_2$  film. These differences in the sensitivities stem from difference in sensitivity to  $\text{NO}_x$  and difference in sensitivity to the combustible gases.

In a test of a commercially available general-purpose sensor of  $\text{SnO}_2$  thick film (TGS822 in trade name), the sensitivities to the exhaust gas from the gasoline and the exhaust gas from the diesels are shown in Fig. 8. The sensor hardly has any sensitivity to the exhaust gas from the diesel engine and lowers in resistance in response only to the exhaust gas from the gasoline. This reveals that the  $\text{SnO}_2$  film responds not to  $\text{NO}_x$ , but to combustible gases in the exhaust gas from the gasoline.

#### [Advantage of the Invention]

In this invention, the gas sensor is provided, which has high sensitivities to oxidizing gases such as  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_2$  and is hardly disturbed in operation at all by combustible gases.

This sensor can be used for controlling the introduction of outside air into an automobile by making use of the detection of  $\text{NO}_x$  in the exhaust gases.

#### Brief Description of the Drawings

Figs. 1 to 3 are characteristic diagrams of the Example

of the invention.

Figs. 4 to 8 are characteristic diagrams of conventional examples.

Fig. 9 is a plan view of the Example of the invention.

In the figures, 2: Substrate, 4:  $WO_3$  film, and 12: Heater.

FIGS. 2 to 8

- (1) EXHAUST GAS FROM DIESEL ENGINE
- (2) TIME (min)
- (3) EXHAUST GAS FROM GASOLINE

高感度で、可燃性ガスによる妨害の僅かなガスセンサが得られる。

そしてこのようなガスセンサは、排ガス中の $\text{NO}_x$ の検出を利用し、自動車の外気導入制御に用いることができる。

図面の簡単な説明

第1図～第3図は実施例の特性図、

第4図～第8図は従来例の特性図、

第9図は実施例の平面図である。

図において、  
2 基板  
4  $\text{WO}_3$ 膜、 12 ヒータ。

特許出願人

フィガロ技研株式会社

代理人 弁理士 (8683) 堀 明 他 1 名



Figure No.

